

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-176332

(43)Date of publication of application : 24.06.2003

(51)Int.Cl.

C08G 59/04

C08G 75/08

C09J163/00

C09J181/00

C09J201/02

G02B 1/04

(21)Application number : 2001-378878

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 12.12.2001

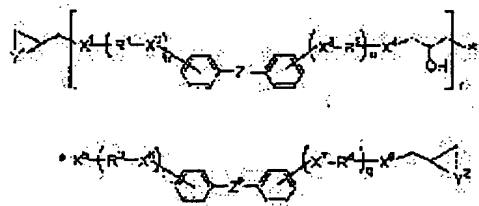
(72)Inventor : UTSU HIROMI
CHOKAI TAKASHI
MIKI YASUAKI

(54) HETEROCYCLE-CONTAINING COMPOUND AND COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a compound and a composition suitably used for adhesives, coatings and resin molded products and a cured product of the composition suitably used for optical members.

SOLUTION: This heterocycle-containing compound is represented by general formula (I).



7

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-176332

(P2003-176332A)

(43) 公開日 平成15年6月24日(2003.6.24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 8 G 59/04		C 0 8 G 59/04	4 J 0 3 0
75/08		75/08	4 J 0 3 6
C 0 9 J 163/00		C 0 9 J 163/00	4 J 0 4 0
181/00		181/00	
201/02		201/02	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-378878(P2001-378878)

(22) 出願日 平成13年12月12日(2001. 12. 12)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 宇津 宏美

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱化学株式会社内

(72) 発明者 鳥海 傑

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱化学株式会社内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

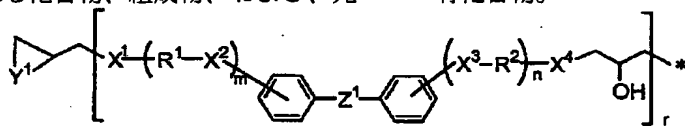
(54) 【発明の名称】 ヘテロ環含有化合物およびこれを含む組成物

(57) 【要約】

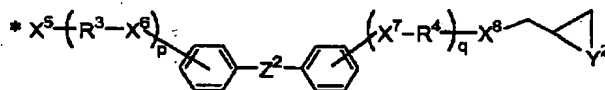
* 学部材に好適に用いられる硬化物を提供すること。

【課題】 本発明は、接着剤、コーティング剤、樹脂成形体などに好適に用いられる化合物、組成物、および、光*

【解決手段】 下記一般式 (I) で表されるヘテロ環含有化合物。



(I)

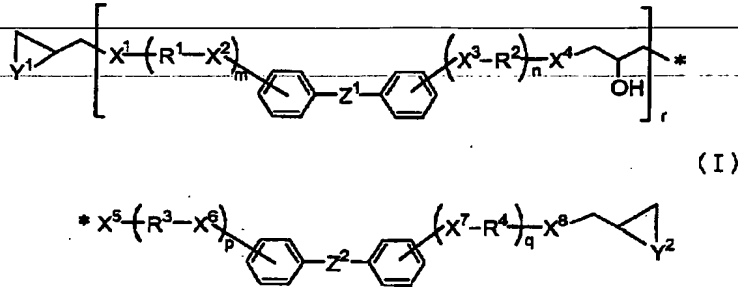


【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式（I）で表されるヘテロ環含 *

* 有化合物。

【化1】



（式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立して炭素数1～10の炭化水素基を表す。 $X^1 \sim X^8$ はそれぞれ独立して0またはSを表す。 Y^1 および Y^2 はそれぞれ独立して0またはSを表す。 Z^1 および Z^2 はそれぞれ独立してS、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ または $-\text{CO}-$ を表す。 m 、 n 、 p 、 q はそれぞれ独立して0～10の整数を表す。 r は0～10の整数を表す。式中のベンゼン環は置換基を有していてもよい。但し、 $Z^1 = Z^2 = \text{S}$ 、 $p = q = r = 0$ 、かつ $X^5 = X^8 = \text{S}$ の場合および $Z^1 = Z^2 = -\text{SO}_2-$ かつ $Y^1 = Y^2 = 0$ の場合を除く。）

【請求項2】 一般式（I）で表されるヘテロ環含有化合物を含むことを特徴とする組成物。

【請求項3】 請求項2に記載の組成物において、一般式（I）で表わされる化合物と反応しうる官能基を有する化合物およびラジカル重合性化合物から選ばれる1以上の化合物を含むことを特徴とする組成物。

【請求項4】 請求項3に記載の組成物において、硬化助剤を含むことを特徴とする重合可能な組成物。

【請求項5】 硬化助剤が、光開始剤および硬化剤から選ばれる化合物であることを特徴とする請求項4記載の組成物。

【請求項6】 請求項2～5のいずれか1項に記載の組成物を重合硬化させて得られる硬化物。

【請求項7】 請求項2～5のいずれか1項に記載の組成物からなる封止用材料。

【請求項8】 請求項2～5のいずれか1項に記載の組成物からなる接着剤。

【請求項9】 請求項6に記載の硬化物からなる光学用部材。

【請求項10】 請求項6に記載の硬化物からなる層および基材層を有する積層体。

【請求項11】 請求項2～5のいずれか1項に記載の硬化性組成物を型内で硬化させることを特徴とする硬化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、分子内にヘテロ環を含む化合物およびこれを含む組成物ならびに該組成物を硬化して得られる硬化物に関する。詳しくは、接着剤、コーティング剤、樹脂成形体などに好適に用いられる化合物、組成物、および、光学部材に好適に用いられる硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、レンズなどの光学素子は、素子形状、素子表面の形状などの複雑な成形が求められている。樹脂材料は、種々の成型法で成形することができるので、比較的複雑な形状の素子なども容易に成形できるという利点がある。さらに、樹脂材料は、ガラスに比べ軽量であり、靱性を有し、割れにくいなどの特長がある。一方、例えば、光学素子、具体的にはレンズを作成した場合、同じ焦点距離のレンズでも、屈折率の高い材料を用いて製造すると、レンズを薄肉化することが可能となり、軽量化、光学経路の設計の自由度が向上するという利点がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、樹脂材料は化学構造が制約されるため、通常は、屈折率がそれほど高くないという問題がある。そこで、構造中に芳香環、ハロゲン原子、硫黄原子を導入することにより屈折率の高い樹脂材料を得ることが提案されている（特公平4-30947号公報、特公平6-76370号公報参照）。しかし、さらに屈折率の高い樹脂材料が求められている。

【0004】

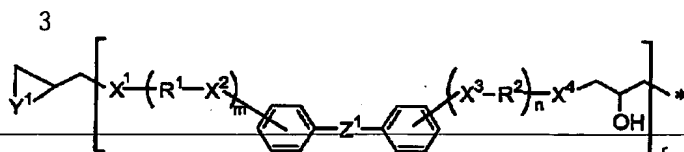
【課題を解決するための手段】 本発明者らは、高屈折率でありまた光、熱硬化性を有する樹脂材料を得るために鋭意検討した結果、特定の新規なヘテロ環含有化合物は、高い屈折率を有することを見出し本発明に到達した。すなわち、本発明の要旨は、下記一般式（I）で表されるヘテロ環含有化合物に存する。

【0005】

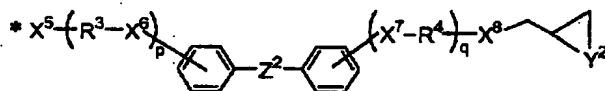
【化2】

(3)

特開2003-176332



(I)



【0006】(式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立して炭素数1～10の炭化水素基を表す。 $X^1 \sim X^8$ はそれぞれ独立して0またはSを表す。 Y^1 および Y^2 はそれぞれ独立して0またはSを表す。 Z^1 および Z^2 はそれぞれ独立してS、 $-SO_2-$ 、 $-S-S-$ または $-CO-$ を表す。 m 、 n 、 p 、 q はそれぞれ独立して0～10の整数を表す。 r は0～10の整数を表す。式中のベンゼン環は置換基を有していてもよい。但し、 $Z^1 = Z^2 = S$ 、 $p=q=r=0$ 、かつ $X^5 = X^8 = S$ の場合および $Z^1 = Z^2 = -SO_2-$ かつ $Y^1 = Y^2 = 0$ の場合を除く。)

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のヘテロ環含有化合物は、前記一般式(I)にて表されるものである。

【0008】 $R^1 \sim R^4$ は、炭素数1～10、好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは1～4の炭化水素基である。炭化水素基は、炭素原子および水素原子より構成され、構成炭素原子の数が1～10の2価のものであれば特に制限はされない。具体的には、メチレン基、エチレン基、1,3-プロピレン基、1,1-プロピレン基、1,2-プロピレン基、1,4-ブチレン基、1,1-ブチレン基、1,2-ブチレン基、1,3-ブチレン基、1,5-ペンチレン基、1,1-ペンチレン基、1,2-ペンチレン基、1,3-ペンチレン基、1,4-ペンチレン基、1,6-ヘキシレン基、1,1-ヘキシレン基、1,2-ヘキシレン基、1,3-ヘキシレン基、1,4-ヘキシレン基、1,5-ヘキシレン基、1,7-ヘプチレン基、1,8-オクチレン基、1,6-(2-エチル)ヘキシレン基、1,9-ノニレン基、1,10-デシレン基等の鎖状脂肪族炭化水素基；1,4-シクロヘキシレン基、1,3-シクロヘキシレン基、1,2-シクロヘキシレン基等の環状脂肪族炭化水素基；1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基、1,4-キシリレン基、1,3-キシリレン基、1,2-キシリレン基等の芳香族炭化水素基等が挙げられる。好ましくは脂肪族炭化水素基、特に好ましくは直鎖状脂肪族炭化水素基、更に好ましくはメチレン基、エチレン基、1,3-プロピレン基、1,4-ブチレン基、1,5-ペンチレン基、1,6-ヘキシレン基等の炭素数1～6の直鎖状脂肪族炭化水素基が用いられる。

【0009】 $X^1 \sim X^8$ はそれぞれ独立して0またはSを表

す。 X^2 、 X^3 、 X^6 および X^7 は、好ましくはSを表す。 Y^1 および Y^2 はそれぞれ独立して0またはS、好ましくはSを表す。

【0010】 Z^1 および Z^2 はそれぞれ独立してS、 $-SO_2-$ 、 $-S-S-$ または $-CO-$ 、好ましくはSまたは $-SO_2-$ を表す。 m 、 n 、 p 、 q はそれぞれ独立して0～10、好ましくは0～5の整数を表す。 r は0～10、好ましくは0～5の整数を表す。

【0011】また、上記式中のベンゼン環は、置換基を有していてもよい。かかる置換基としては特に制限はされないが、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基等の炭素数1～10の鎖状脂肪族炭化水素基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数5～10の環状脂肪族炭化水素基、フェニル基、キシリル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基等の炭素数6～10の芳香族炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 t -ブトキシ基、 n -ペンチルオキシ基、 n -ヘキシルオキシ基、 n -ヘプチルオキシ基、 n -オクチルオキシ基、 n -ノニルオキシ基、 n -デシルオキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子等が好ましく、より好ましくは炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、ハロゲン原子である。

【0012】ただし、一般式(I)において、 $Z^1 = Z^2 = S$ 、 $p=q=r=0$ 、かつ $X^5 = X^8 = S$ の化合物および $Z^1 = Z^2 = -SO_2-$ かつ $Y^1 = Y^2 = 0$ の化合物は除く。本発明のヘテロ環含有化合物は、特に、 Y^1 、 Y^2 のヘテロ原子としてイオウなどを含むことにより、エポキシ化合物に比べ、硬化温度を低下させることもでき、硬化速度も増大させることができる。

【0013】本発明のヘテロ環含有化合物の製造方法は、目的化合物が合成できる方法であれば、特に限定されない。 Y^1 および Y^2 が0である化合物は、例えば、次のように合成される。

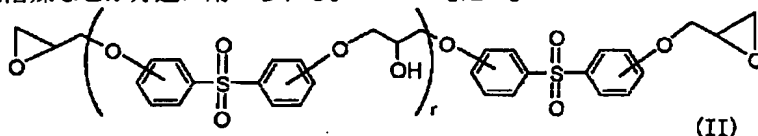
(1) ジヒドロキシジフェニルスルホンとエピクロルヒドリンを塩基存在下で反応させて、(II)などのような化合物を得る方法が挙げられる。エピクロルヒドリン

は、ジヒドロキシフェニルスルホンに対して、通常2~20モル倍、好ましくは4~10モル倍の割合で使用される。塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが好適に用いられる。反応時、溶媒は必要に応じて用いられるが、溶媒を用いる場合はトルエン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶媒などが好適に用いられる。*

* 溶媒は単独で用いても、2種以上混合して用いてもよい。反応温度は、通常-20~200℃、好ましくは0~150℃の範囲である。反応が終了した後は、水で洗浄した後、溶媒と残存しているエピクロルヒドリンなどを留去して目的物を得る。

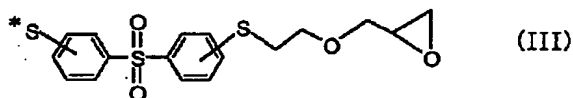
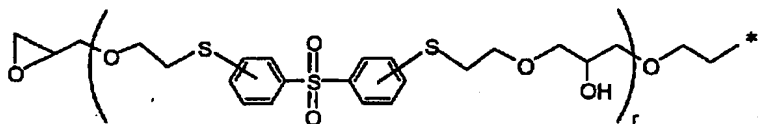
【0014】

【化3】



(II)

【化4】



(III)

【0015】(2) ジクロロジフェニルスルホンに塩基存在下でメルカプトエタノールを反応させてジヒドロキシ化合物を合成し、これとエピクロルヒドリンとの反応により、(III)などの化合物が得られる。塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、水素化ナトリウムなどを用いることができる。溶媒は必要に応じて用いられるが、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどが用いられる。

【0016】Y¹ および/またはY² がSである化合物は、例えば、ヘテロ環含有化合物において、三員環のヘテロ原子が酸素原子である化合物（以下「対応エポキシ化合物」と略記する）を原料として、硫化剤を用いる公知のオキシラン環をチラン環に変換する方法により合成される。硫化剤としては、チオ尿素類、チオシアン酸塩類等が挙げられ、好ましくは、チオ尿素、及びチオシアン酸カリウムが用いられる。例えば、J. M. Charlesworth, J. Polym. Sci. Polym. Phys., 17, 329 (1979)に記載のチオシアン酸塩を用いる方法が、また、R. D. Schuetz et al, J. Org. Chem., 26, 3467 (1961)に記載のチオ尿素を用いる方法が記載されている。対応エポキシ化合物は、上記(1)および(2)の方法で得ることができる。

【0017】本発明の一般式(I)で表されるヘテロ環含有化合物を含む組成物は、光、熱などにより重合・硬化することができる硬化性組成物であり、一般式(I)

で表されるヘテロ環含有化合物の他に、通常、上記一般式(I)で表される化合物と反応しうる官能基を有する化合物およびラジカル重合性化合物から選ばれる化合物を含有する。さらに、本発明の組成物は、これに加えて硬化助剤を含有することが好ましい。硬化助剤としては、通常、光開始剤、硬化剤等が挙げられる。本発明の組成物中の一般式(I)で表される化合物の含有量は、硬化性組成物に対して、通常1~100重量%、好ましくは20~100重量%である。

【0018】一般式(I)で表されるヘテロ環含有化合物と反応しうる官能基を有する化合物としては、(i) カチオン重合可能な化合物、(ii) アニオン重合可能な化合物などが好ましく用いられる。その他に、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、イソシアネート基およびチオイソシアネート基などの官能基を有する化合物、環状カーボネート、環状チオカーボネート、環状エーテル、環状チオエーテルなどが挙げられる。一般式(I)で表されるヘテロ環含有化合物と反応しうる官能基を有する化合物の添加量は、硬化性組成物に対して、通常0~95重量%、好ましくは0~80重量%である。一般式(I)で表されるヘテロ環含有化合物と反応しうる官能基を有する化合物と混合することにより、粘度調整、屈折率調整等が可能となる利点がある。

【0019】(i) カチオン重合可能な化合物とは、カチオン重合可能な官能基を有する化合物を指し、例えばビニルエーテル、アリル化合物、エポキシ化合物、オキセタン類などの環状エーテル類、チラン環含有化合物、チエタン類などの環状チオエーテル類、カーボネー

30

40

50

(5)

特開2003-176332

7

ト類、チオカーボネート類などが挙げられる。

【0020】(ii) アニオン重合可能な化合物とは、アニオン重合可能な官能基を有する化合物を指し、例えばビニルエーテル、アリル化合物、エポキシ化合物、オキセタン類などの環状エーテル類、チイラン環含有化合物、チエタン類などの環状チオエーテル類、カーボネート類、チオカーボネート類などが挙げられる。

【0021】ラジカル重合性化合物とは、分子内に少なくとも一つのラジカル重合性エチレン性不飽和結合を有する化合物であり、ラジカル反応により重合可能な化合物をさす。ラジカル重合性不飽和結合含有化合物中のエチレン性不飽和結合の数に特に制限はないが、通常1~20個、好ましくは2~20個、より好ましくは2~10の範囲である。具体的には、スチレンまたはその誘導体；ビニルエステル類、ビニルエーテル類などのビニル化合物；

(メタ) アクリレート類、などが挙げられる。ラジカル重合性化合物の添加量は、硬化性組成物に対して、通常0~95重量%、好ましくは0~80重量%である。ラジカル重合性化合物を混合することにより粘度調整、屈折率調整、段階的硬化等をさせることが可能となる。

【0022】スチレンまたはその誘導体としては、例えば、スチレン、インデン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-クロロメチルスチレン、p-アセトキシスチレン、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。ビニルエステル類としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、珪皮酸ビニルなどが挙げられる。

【0023】ビニルエーテル類としては、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、4,4'-ビス(ビニロキシエチルオキシ) ビフェニル、1,4'-ビス(ビニロキシエチルオキシ) ベンゼン、4,4'-ビス(ビニロキシエチルオキシ) ジフェニルスルフィド、4,4'-ビス(ビニロキシエチルオキシ) ジフェニルスルホン、エチルビニルスルフィド、n-プロピルビニルスルフィド、シクロヘキシルビニルスルフィド、エチレングリコールモノビニルスルフィド、エチレングリコールジビニルスルフィド、ジエチレングリコールジビニルスルフィド、フェニルビニルスルフィドなどが挙げられる。

【0024】ビニル化合物としては、これらの他に、N-ビニルピロリドン、N-アクリロイルモルフォリン、N-ビニルカプロラクトン、N-ビニルピペリジン、N-ビニルホルムアミド、ビニルノルボルネン、ビニルメタクリレートなどの化合物も挙げられる。

【0025】(メタ) アクリレート類としては、単官能(メタ) アクリレート類、多官能(メタ) アクリレート

8

類、硫黄含有(メタ) アクリレート類、ハロゲンを含むメタアクリレート類などが挙げられる。

【0026】単官能(メタ) アクリレートとしては、例えば、メチル(メタ) アクリレート、エチル(メタ) アクリレート、プロピル(メタ) アクリレート、n-ブチル(メタ) アクリレート、tert-ブチル(メタ) アクリレート、シクロヘキシル(メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ) アクリレート、n-オクチル(メタ) アクリレート、イソオクチル(メタ) アクリレート、イソノニル(メタ) アクリレート、イソミリスチル(メタ) アクリレート、ステアシル(メタ) アクリレート、イソボルニル(メタ) アクリレート、ベンジル(メタ) アクリレート、2-ブトキシエチル(メタ) アクリレート、2-フェノキシエチル(メタ) アクリレート、グリシジル(メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ) アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ) アクリレート、n-ブトキシエチル(メタ) アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、トリフロロエチル(メタ) アクリレート、2,2,3,3-テトラフロロプロピル(メタ) アクリレート、2,2,3,4,4,4-ヘキサフロロブチル(メタ) アクリレート、パーフロロオクチルエチル(メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート、5-ヒドロキシペンチル(メタ) アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ) アクリレート、3-ヒドロキシ-3-メチルブチル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸、2-(メタ) アクリロイロキシエチルコハク酸、2-(メタ) アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ) アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、2-(メタ) アクリロイロキシエチルアジッドホスフェートなどが挙げられる。

【0027】多官能(メタ) アクリレート類としては、1,3-プロパンジオールジ(メタ) アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ) アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ) アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ) アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ) アクリレート、エチレングリコールジ(メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトール

ヘキサ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイロキシプロピル(メタ)アクリレート、ビス(オキシメチル)トリシクロ[5.2.0^{2,6}]デカン=ジ(メタ)アクリレート、ビス(オキシメチル)ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{8,13}]ペンタデカン=ジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0028】硫黄含有メタアクリレート化合物としては、(ビス2-(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ)エタン、1,1,1-トリス((メタ)アクリロイルチオメチル)エタン、4,4-ジメルカプトジフェニルジ(メタ)アクリレート、4,4'-ビス(β-(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ)ジフェニルスルホン、p-ビス(β-(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ)キシリレン、m-ビス(β-(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ)キシリレン、p-ビス-(β-(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ)キシリレン、m-ビス-(β-(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ)キシリレン、p-ビス(β-(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ)-2,3,5,6-テトラクロロ-p-キシリレンなどが挙げられる。

【0029】アリル化合物としては、例えば、コハク酸ジアリル、フタル酸ジアリル、マロン酸ジエチルアリル、p-ビス(β-アリルオキシエチルチオ)キシリレン、p-ビス(β-アリルチオエチルチオ)キシリレンなどが挙げられる。

【0030】本発明で用いられる光開始剤としては、光塩基発生剤、光酸発生剤、光ラジカル発生剤などが挙げられる。光塩基発生剤は、可視光、紫外線、電子線などの活性エネルギー線の照射によって、塩基を生成する化合物である。光塩基発生剤として、たとえば、非イオン性光塩基発生剤、イオン性光塩基発生剤などが挙げられる。非イオン性光塩基発生剤としては、オキシム類、カルバミン酸エステル類などが挙げられ、イオン性光塩基発生剤としてはアンモニウム塩類などが挙げられる。光塩基発生剤は単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。以下に合成法を挙げるが、これらに制限されるものではない。

【0031】オキシム類としては、O-フェニルアセチルアセトフェノンオキシム、O-ベンゾイルアセトフェノンオキシム、O, O'-スクシニルジアセトフェノンオキシム、O, O'-グルタニルジアセトフェノンオキシム、O, O'-ビバロイルアセトフェノンオキシム、ジメチルグリオキシムジエチルカーボネート、ピアセチルモノキシムエチルカーボネート、アセトンオキシムエチルカーボネート、ベンゾフェノンオキシムエチルカーボネート、ピアセチルモノオキシムフェニルウレタン、ピアセチルモノオキシムフェニルエステル、ピアセチルモノオキシムアセチルエステル、アセトンオキシムフェニルエステル、ベンゾフェノンオキシムフェニルエステ

ル、ベンゾフェノンエステルアセチルエステル、2, 3-ブタンジオン-O-メタクリロイルオキシム、2, 3-ブタンジオン-O-ビニルベンゾイルオキシム、2-プロパノン-O-メタクリロイルオキシム等が挙げられる。これらには、ラジカル開始剤にもなり得るものも含まれる。

【0032】これらのオキシム類光塩基発生剤の製造法としては、公知の手法が使用可能で、例えば、酸塩化物を原料としてオキシムと反応させることにより合成が可能である。具体的には、例えば、Sung Il Hong. et al, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 12, 2553(1974)に記載の方法に準じて製造することができる。

【0033】カルバミン酸エステル類は、ニトロベンジルアルコール類とカルボニルジイミダゾール類、ニトロベンジルアルコール類とイソシアネート、ベンゾイン類とイソシアネートなどから合成される。ニトロベンジルアルコール類とカルボニルジイミダゾール類から合成されるものとしては、例えば、N-(2-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾール、N-(3-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾール、N-(4-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾール、N-(4-クロロ-2-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾール、N-(5-メチル-2-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾール、N-(4, 5-ジメチル-2-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾール、N-(2-ニトロベンジルオキシカルボニル)-2-メチルイミダゾール、N-(3-ニトロベンジルオキシカルボニル)-2-メチルイミダゾール、N-(4-ニトロベンジルオキシカルボニル)-2-メチルイミダゾール、N-(4-クロロ-2-ニトロベンジルオキシカルボニル)-2-メチルイミダゾール、N-(5-メチル-2-ニトロベンジルオキシカルボニル)-2-メチルイミダゾール、N-(4, 5-ジメチル-2-ニトロベンジルオキシカルボニル)-2-メチルイミダゾール、N-(2-メチル-2-フェニルプロピル)-N-シクロヘキシルアミンなどが挙げられる。ニトロベンジルアルコール類とイソシアネートから合成されるものとしては、たとえば、シクロヘキシルカルバミン酸-2-ニトロベンジルエステル、シクロヘキシルカルバミン酸-3-ニトロベンジルエステル、シクロヘキシルカルバミン酸-4-ニトロベンジルエステル、シクロヘキシルカルバミン酸-4-クロロ-2-ニトロベンジルエステル、シクロヘキシルカルバミン酸-5-メチル-2-ニトロベンジルエステル、シクロヘキシルカルバミン酸-4, 5-ジメトキシ-2-ニトロベンジルエステルなどが挙げられる。ベンジルアルコール類とイソシアネートから合成されるシクロヘキシルカルバミン酸-1-メチル-1-フェニルエチルエーテル、シクロヘキシルカルバミン酸ベンゾヒドリルエステル等が挙げられる。ベンゾイン類とイソシアネートから合成されるものとして

(7)

特開2003-176332

11

12

は、たとえば、シクロヘキシルカルバミン酸-2-オキ
 ソ-1, 2-ジフェニルエチルエステル、シクロヘキ
 シルカルバミン酸-2-(3, 5-ジメトキシフェニル)
 -2-オキソ-1-フェニルエチルエステル、シクロヘ
 キシルカルバミン酸-1, 2-ビス(3, 5-ジメトキシ
 フェニル)-2-オキソ-エチルエステルなどが挙げ
 られる。

【0034】イソシアネートとしては、脂肪族イソシア
 ネート、芳香族イソシアネートが挙げられる。脂肪族イ
 ソシアネートとしては、例えば、メチルイソシアネー
 ト、クロロメチルイソシアネート、エチルイソシアネー
 ト、2-ブロモエチルイソシアネート、n-プロピルイ
 ソシアネート、n-ブチルイソシアネート、t-ブチル
 イソシアネート、ペンチルイソシアネート、ヘプチルイ
 ソシアネート、エチルイソシアネートアセテート、オク
 タデシルイソシアネート、アリルイソシアネート、シク
 ロヘキシルイソシアネート、トリクロロメチルイソシ
 アネート、クロロスルフォニルイソシアネート、3-イ
 ソシアネートプロピルジメチルクロロシラン、オクチル
 イソシアネート、3-ヨードプロピルイソシアネート、
 ヘキシルイソシアネート、メチルイソシアネートクロロ
 フォルメート、テトラヒドロ-2-ピラニルイソシアネ
 ート、ウンデシルイソシアネート、エチル-3-イソシ
 アネートプロピオナート、エチル-2-イソシアネート
 -3-メチルブチラート、シクロプロピルイソシアネー
 ト、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキサ
 メタン-4, 4-ジイソシアネート、1, 12-ジシク
 ロシアネートドデカン、トリメチルヘキサメチレンジア
 ミンジソシアネート、テトライソシアネートシラン、ブ
 トキシジラントリイソシアネート、イソホロンジイソシ
 アネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、
 1, 5-ジイソシアネート-2-メチルペンタン、1,
 4-ジイソシアネートブタン、1, 3-ビス(イソシア
 ネートメチル)シクロヘキサン、メタンジイソシアネ
 ート、トリメチル-1, 6-ジイソシアネートヘキサン、
 1, 8-ジイソシアネートオクタン、ジメリルジイソシ
 アネートなどが挙げられる。

【0035】芳香族イソシアネートとしては、例えば、
 フェニルイソシアネート、2-フルオロフェニルイソシ
 アネート、2, 5-ジフルオロフェニルイソシアネー
 ト、2-クロロイソシアネート、2, 3-ジクロロフェ
 ニルイソシアネート、2, 5-ジクロロフェニルイソシ
 アネート、2-メトキシフェニルイソシアネート、2,
 4-ジメトキシフェニルイソシアネート、2, 5-ジメ
 トキシフェニルイソシアネート、2-トリフルオロフェ
 ニルイソシアネート、2, 5-ジメチルフェニルイソシ
 アネート、3-プロモイソシアネート、3-クロロフェ
 ニルイソシアネート、3, 4-ジクロロフェニルイソシ
 アネート、3-トリフルオロフェニルイソシアネート、
 4-プロモフェニルイソシアネート、4-フルオロフェ

ニルイソシアネート、4-メトキシフェニルイソシアネ
 ート、p-トリルイソシアネート、p-トルエンスル
 フォニルイソシアネート、ベンゾイルイソシアネート、1
 -フェニルエチルイソシアネート、1-ナフチルイソシ
 アネート、1-(1-ナフチル)エチルイソシアネー
 ト、2-ニトロフェニルイソシアネート、ベンゼンスル
 フォニルイソシアネート、ベンジルイソシアネート、4
 -クロロベンジルスルフォニルイソシアネート、3, 5
 -ビス(トリフルオロメチル)フェニルイソシアネー
 ト、2, 4, 6-トリプロモフェニルイソシアネート、
 2, 5-ジフルオロフェニルイソシアネート、メチルー
 2-イソシアネートベンゾエート、2, 3-ジメチルフェ
 ニルイソシアネート、2-エチル-5-エチルフェニ
 ルイソシアネート、5-クロロ-2, 4-ジメトキシフ
 ェニルイソシアネート、3-(メチルチオ)フェニルイ
 ソシアネート、エチル-3-イソシアネートベンゾエー
 ト、3-アセチルフェニルイソシアネート、4-ヨード
 フェニルイソシアネート、4-メチル-3-ニトロフェ
 ニルイソシアネート、トリフェニルメチルイソシアネ
 ート、4-シアノフェニルイソシアネート、フェネチルイ
 ソシアネート、ジメチル-5-イソシアネートイソフタ
 レート、フェニルイソシアネートフォルメート、2-ビ
 フェニルイソシアネート、3-イソプロペンチルー
 α 、 α -ジメチルベンジルイソシアネート、トリフェ
 ニルシリルイソシアネート、3, 5-ジメチルイソキサゾ
 ール-4-イソシアネート、1-アダマンチルイソシア
 ネート、PMP I、4-(6-メチル-2-ベンゾチア
 ザイル)フェニルイソシアネート、3-メチルベンジ
 ルイソシアネート、9H-フルオレン-9-イル-イソシ
 アネート、トリレン-2, 6-ジイソシアネート、トリ
 レン-2, 4-ジイソシアネート、1, 3-フェニレン
 ジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネ
 ート、4-クロロ-6-メチル-1, 3-フェニレンジイ
 ソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビ
 フェニレンジイソシアネート、3, 3'-ビトリレン-
 4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、4, 4'-
 -ジイソシアネート-3, 3'-ジメチルジフェニル
 メタン、 α 、 α -ジメチル- α 、4-フェネチルジイソ
 シアネート、4-プロモ-6-メチル-1, 3-フェニ
 レンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジ
 イソシアネート、トリレン-2, 5-ジイソシアネ
 ート、4, 4'-メチレンビス(2-クロロフェニルイソ
 シアネート)、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、
 メチルイジントリ-p-フェニレントリイソシアネ
 ート、3, 3'-ジクロロジフェニル-4, 4'-ジイ
 ソシアネート、2-フルオロ-1, 3-ジイソシアネ
 ートベンゼン、1-クロロメチル-2, 4-ジイソシア
 ネートベンゼン、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジエ
 チルフェニル)イソシアネート、2, 2-ビス(4-イ
 ソシアネートフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,

4'-オキシビス(フェニルイソシアネート)、2, 4, 6-トリメチル-1, 3-フェニレンジイソシアネート、トリス(p-イソシアネートフェニル)アミン、 α , 4-トリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、1, 3-ビス(2-イソシアネート-2-プロピル)ベンゼンなどが挙げられる。

【0036】これらのカルバミン酸エステル類光塩基発生剤の製造法としては、公知の手法が使用可能である。具体的には、例えば、Nishikubo, T. et al, Polym. J., 26(7), 864 (1994)、Nishikubo, T. et al, Polym. J., 29(5), 450 (1997) J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 2429(1997)に記載の方法に準じて製造することができる。

【0037】アンモニウム塩類としては、ヨードジフェニルエタンとトリエチルアミンからなる塩、 α -プロモフェナシル類とトリエチレンジアミンからなる塩、 α -プロモナフチル類とトリエチレンジアミンからなる塩、ヘキサアミンコバルトテトラフェニルホウ素塩などが挙げられる。

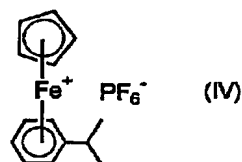
【0038】これらのアンモニウム塩類光塩基発生剤の製造法としては、公知の手法が使用可能で、例えば、 α -プロモフェナシル類や α -プロモナフチル類を原料としてトリエチレンジアミンを反応させることにより合成が可能である。具体的には、例えば、Tachi, H. et al, J. Photopolym. Sci. Technol., 12, 313(1999)に記載の方法に準じて製造することができる。

【0039】光酸発生剤は、可視光、紫外線、電子線*

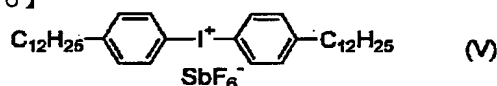
* どの活性エネルギー線の照射によって、酸を生成する化合物である。光酸発生剤としては、例えば、一般式 (I) ~ (V) などの鉄-アレーン錯体化合物、芳香族ジアゾニウム塩、一般式 (V) ~ (VIII) などの芳香族ヨードニウム塩、一般式 (IX) ~ (XIII) などの芳香族スルホニウム塩、ピリジニウム塩、アンモニウム塩、芳香族シラノール・アルミニウム錯体などが挙げられる。光酸発生剤は単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

【0040】

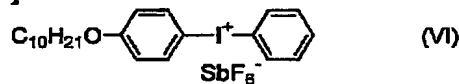
【化5】



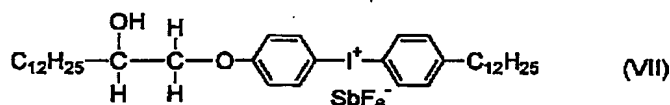
【化6】



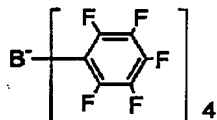
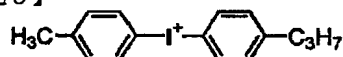
【化7】



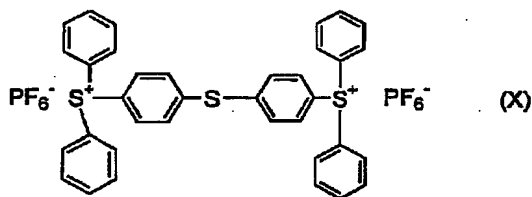
【化8】



【化9】

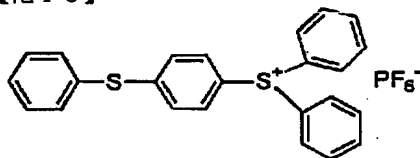


(VIII)



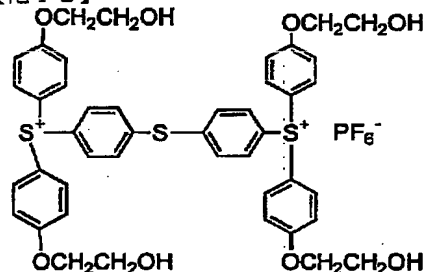
(X)

【化10】



(IX)

【化12】



(XI)

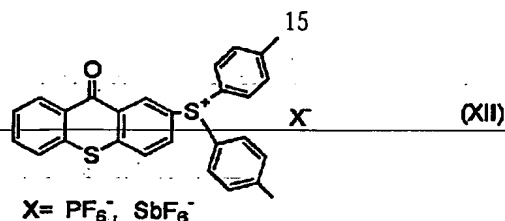
【化11】

【化13】

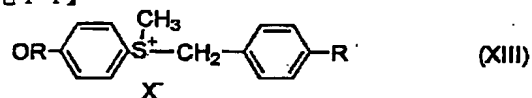
(9)

特開2003-176332

16



【化14】



【0041】光ラジカル発生剤は、可視光、紫外線、電子線などの活性エネルギー線の照射によって、ラジカルを発生する化合物であればよく、一般にラジカル重合性モノマーの光開始剤として公知とされているものが用いられる。光ラジカル発生剤としては、例えば、(ビス)アシルホスフィンオキシドおよびそのエステル類、アセトフェノン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ケタール誘導体化合物、チオキサントン化合物、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-N,N-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、メタロセン化合物等が挙げられる。好ましくは、ベンゾフェノン誘導体、ホスフィンオキシド誘導体、チオキサントン類が用いられる。

【0042】(ビス)アシルホスフィンオキシドとしては、2,6-ジメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィン酸メチルエステル、2,6-ジクロルベンゾイルフェニルホスフィンオキシド、2,6-ジメチルチンベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメチルチンベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ペンチルホスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド等が挙げられる。

【0043】アセトフェノン系化合物としては、アセトフェノン、メトキシアセトフェノン、1-フェニル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、4-ジフェノキシクロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン等が挙げられる。

【0044】ベンゾフェノン系化合物としては、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ジフェノキシベンゾフェノン等が挙げられる。

【0045】ベンゾインエーテル系化合物としては、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル等が挙げられる。ケタール誘導体化合物としては、ベンジルジメチルケタール等が挙げられる。チオキサントン化合物としては、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン等が挙げられる。光ラジカル発生剤は単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

【0046】これら光酸発生剤、光塩基発生剤、光ラジカル発生剤などの開始剤は、用途によって単独で使用しても、複数の種類を組み合わせ使用してもよい。好ましくは、それぞれ単独、光塩基発生剤と光ラジカル発生剤の組合せ、光酸発生剤と光ラジカル発生剤の組合せなどで用いられる。組成物の安定性、作業性を考慮すると、可視光による分解が穏やかで、紫外線や赤外線による分解が速やかに起こる、N-(2-ニトロベンジル)カルボニルイミダゾール、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、1-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンなどを使用することが好ましい。

【0047】光開始剤は、活性エネルギー線を用いて硬化性樹脂組成物を硬化させる場合には、添加することが好ましい。光開始剤を用いる場合の光開始剤の添加量は、硬化性組成物が良好に硬化して、硬化物が得られる範囲であればよい。具体的には、一般式(I)で表される化合物並びにそれと反応しうる官能基を有する化合物およびラジカル重合性化合物から選ばれる1以上の化合物の総量100重量部に対して、光開始剤の総量が、通常0.001重量部以上、好ましくは0.05重量部以上であり、通常10重量部以下、好ましくは5重量部以下である。開始剤の添加量が少なすぎる場合は、組成物の硬化が十分に行えず、一方、添加量が多すぎる場合は、硬化物の機械的強度が低下するなどその物性に悪い影響を与える可能性がある。

【0048】本発明で用いられる硬化剤としては、アミン類、4級アンモニウム塩類、ホスフィン類、有機酸類、ルイス酸類、過酸化物、アゾ化合物などのいわゆる硬化剤が挙げられる。アミン類としては、1級アミン、1級ポリアミン、2級アミン、2級ポリアミン、3級アミン、3級ポリアミン、アミジン類、イミダゾール類などが挙げられる。

【0049】1級アミンとしては、エチルアミン、n-プロピルアミン、sec-プロピルアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、i-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ミスチルアミン、1,2-ジメチルヘキシルアミン、3-ペンチルアミン、2-エチルヘキ

シルアミン、アリルアミン、アミノエタノール、1-アミノプロパノール、2-アミノプロパノール、アミノブタノール、アミノペンタノール、アミノヘキサノール、3-エトキシプロピルアミン、3-プロポキシプロピルアミン、3-イソプロポキシプロピルアミン、3-ブトキシプロピルアミン、3-イソブトキシプロピルアミン、3-(2-エチルヘキシロキシ)プロピルアミン、アミノシクロペンタン、アミノシクロヘキサン、アミノノルボルネン、アミノメチルシクロヘキサン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、 α -フェニルエチルアミン、ナフチルアミン、フルフリルアミン等が挙げられる。

【0050】1級ポリアミンとしては、エチレンジアミン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノブタン、1, 3-ジアミノブタン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ビス(3-アミノプロピル)エーテル、1, 2-ビス(3-アミノプロポキシ)エタン、1, 3-ビス(3-アミノプロポキシ)-2, 2'-ジメチルプロパン、アミノエチルエタノールアミン、1, 2-, 1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノシクロヘキサン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 3-ビスアミノエチルシクロヘキサン、1, 4-ビスアミノエチルシクロヘキサン、水添4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2-アミノピペリジン、4-アミノピペリジン、2-アミノメチルピペリジン、4-アミノメチルピペリジン、2-アミノエチルピペリジン、4-アミノエチルピペリジン、N-アミノエチルピペリジン、N-アミノプロピルピペリジン、N-アミノエチルモルホリン、N-アミノプロピルモルホリン、イソホロンジアミン、メンタンジアミン、1, 4-ビスアミノプロピルピペラジン、o-, m-, あるいはp-フェニレンジアミン、2, 4-トリレンジアミン、2, 6-トリレンジアミン、2, 4-トルエンジアミン、m-アミノベンジルアミン、4-クロロ-o-フェニレンジアミン、テトラクロロ-p-キシリレンジアミン、4-メトキシ-6-メチル-m-フェニレンジアミン、m-, あるいはp-キシリレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-(4, 4'-ジアミノジフェニル)プロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジトリルスルホン、メチレンビス(o-クロロアニリン)、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、ジエレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリア

ミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、N-アミノエチルピペラジン、N-アミノプロピルピペラジン、1, 4-ビス(アミノエチルピペラジン)、1, 4-ビス(アミノプロピルピペラジン)、2, 6-ジアミノピリジン、ビス(3, 4-ジアミノフェニル)スルホン等が挙げられる。

【0051】2級アミンとしては、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-3-ペンチルアミン、ジヘキシルアミン、オクチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、メチルヘキシルアミン、ジアリルアミン、ピロリジン、ピペリジン、2-, 3-, 4-ピコリン、2, 4-, 2, 6-, 3, 5-ルベチジン、ジフェニルアミン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、ジベンジルアミン、メチルベンジルアミン、ジナフチルアミン、ピロール、インドリン、インドール、モルホリン等が挙げられる。

【0052】2級ポリアミンとしては、N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 5-ジアミノペンタン、N, N'-ジメチル-1, 6-ジアミノヘキサン、N, N'-ジメチル-1, 7-ジアミノヘプタン、N, N'-ジエチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 6-ジアミノヘキサン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 5-あるいは2, 6-ジメチルピペラジン、ホモピペラジン、1, 1-ジ-(4-ピペリジル)メタン、1, 2-ジ-(4-ピペリジル)エタン、1, 3-ジ-(4-ピペリジル)プロパン、1, 4-ジ-(4-ピペリジル)ブタン、テトラメチルグアニジン等が挙げられる。

【0053】3級アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-iso-プロピルアミン、トリ-1, 2-ジメチルプロピルアミン、トリ-3-メトキシプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-iso-ブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリ-ペンチルアミン、トリ-3-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-2-エチルヘキシルアミン、トリドデシルアミン、トリラウリルアミン、ジシクロヘキシルエチルアミン、シクロヘキシルジ

エチルアミン、トリシクロヘキシルアミン、N、N-ジメチルヘキシルアミン、N-メチルジヘキシルアミン、N、N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルジシクロヘキシルアミン、N、N-ジエチルエタノールアミン、N、N-ジメチルエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリベンジルアミン、N、N-ジメチルベンジルアミン、ジエチルベンジルアミン、トリフェニルアミン、N、N-ジメチルアミノ-p-クレゾール、N、N-ジメチルアミノメチルフェノール、2-(N、N-ジメチルアミノメチル)フェノール、N、N-ジメチルアニリン、N、N-ジエチルアニリン、ピリジン、キノリン、N-メチルモルホリン、N-メチルピペリジン、2-(2-ジメチルアミノエトキシ)-4-メチル-1, 3, 2-ジオキサボルナン等が挙げられる。

【0054】3級ポリアミンとしては、テトラメチルエチレンジアミン、ピラジン、N、N'-ジメチルピペラジン、N、N'-ビス((2-ヒドロキシ)プロピル)ピペラジン、ヘキサメチレンテトラミン、N、N、N', N'-テトラメチル-1, 3-ブタンアミン、2-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロパン、ジエチルアミノエタノール、N、N、N-トリス(3-ジメチルアミノプロピル)アミン、2, 4, 6-トリス(N、N-ジメチルアミノメチル)フェノール、ヘプタメチルイソビグアニド等が挙げられる。

【0055】アミジン類としては、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7, 1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)ノネン-5, 6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7, 1, 4-ジアザビシクロ(2, 2, 2)オクタン等が挙げられる。

【0056】イミダゾール類としては、イミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-エチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、4-エチルイミダゾール、N-ブチルイミダゾール、2-ブチルイミダゾール、N-ウンデシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、N-フェニルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、N-ベンジルイミダゾール、2-ベンジルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、N-(2'-シアノエチル)-2-メチルイミダゾール、N-(2'-シアノエチル)-2-ウンデシルイミダゾール、N-(2'-シアノエチル)-2-フェニルイミダゾール、3, 3'-ビス-(2-エチル-4-メチルイミダゾリル)メタン、アルキルイミダゾールとイソシアヌール酸の付加物、アルキルイミダゾールとホルムアルデヒドの縮合物等が挙げられる。

【0057】4級アンモニウム塩類としては、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヘキサフルオロホスファイト、トリメチルベン

ジランモニウムクロライド等が挙げられる。

【0058】ホスフィン類としては、トリメチルフォスフィン、トリエチルフォスフィン、トリ-isopropylフォスフィン、トリ-n-ブチルフォスフィン、トリ-n-ヘキシルフォスフィン、トリ-n-オクチルフォスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルフォスフィン、トリベンジルホスフィン、トリス(2-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(3-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(ジエチルアミノ)ホスフィン、トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン、ジメチルフェニルフォスフィン、ジエチルフェニルフォスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、エチルジフェニルフォスフィン、ジフェニルシクロヘキシルホスフィン、クロロジフェニルフォスフィン等が挙げられる。

【0059】硬化剤としては、好ましくは、アミン類、4級アンモニウム塩類またはフォスフィン類が、特に好ましくは、2級モノアミン、3級モノアミン、3級ポリアミン、イミダゾール類、アミジン類、4級アンモニウム塩類またはフォスフィン類が用いられる。これらの硬化剤は単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

【0060】硬化剤を添加する場合、硬化剤の添加量は、本発明の組成物が良好に硬化して、硬化物が得られる範囲であればよい。具体的には、一般式(I)で表される化合物、並びにそれと反応しうる官能基を有する化合物およびラジカル重合性化合物から選ばれる1以上の化合物の総量100重量部に対して、硬化剤の総量が、通常0.001重量部以上、好ましくは0.05重量部以上であり、通常10重量部以下、好ましくは5重量部以下である。開始剤の添加量が少なすぎる場合は、組成物の硬化が十分に行えず、一方、添加量が多すぎる場合は、硬化物の機械的強度が低下するなどその物性に悪い影響を与える可能性がある。

【0061】開始剤、硬化剤が、光および/または熱などの刺激により発生した酸、塩基が触媒作用をし、さらに酸、塩基を生成し、酸、塩基の発生効率が上がる化合物がある。この化合物には、光塩基発生剤、光酸発生剤自体が、そのような現象を示すものを含む。このような化合物としては、p-トルエンスルホン酸エステル類やカルバミン酸エステル類などが挙げられる。2, 4, 6-トリス[2-(p-トルエンスルフォニルオキシ)エチル]-1, 3, 5-トリオキシラン、3-フェニル-3, 3'-エチレンジオキシー-1-プロピルp-トルエンスルホネート、3-フェニル-3, 3'-エチレンジオキシー-1-プロピルメチレンスルホネート、2-フェニル-2-プロピル-2-メチル-2(ヒドロキシメチル)-3-ケトブタノエート、t-ブチル-2-メチル-2((p-トルエンスルホニルオキシ)メチル)-3-ケトブタノエート、1-(9-フルオレニルメトキ

シカルボニル) ピペリジン、1, 3-ビス〔(2-ニトロベンジル)-オキシカルボニル-4-ピペリジル〕プロパノン、シクロヘキシルカルバミン酸-2-オキソ-1, 2-ジフェニルエチルエステル、シクロヘキシルカルバミン酸-2-(3, 5-ジメトキシフェニル)-2-オキソ-1-フェニルエチルエステル、シクロヘキシルカルバミン酸-1, 2-ビス(3, 5-ジメトキシフェニル)-2-オキソ-エチルエステルなどが挙げられる。このような化合物を酸、塩基の拮抗作用によって触媒を失活させない範囲で、必要に応じて添加することができる。

【0062】本発明の組成物には、本発明の効果を損ねない範囲で、上記の他に公知の重合禁止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光増感剤、連鎖移動剤、溶剤、離型剤、可塑剤、処理剤、柔軟性および保形性付与剤、充填剤等の各種添加剤を添加しても良い。重合禁止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤を添加することにより、組成物の安定性を向上させることができる。また、光増感剤、連鎖移動剤を添加することにより硬化を効率的に行うことができる。

【0063】溶剤としては、溶剤は必須成分が溶けるような種類であれば特に制限はない。具体的にはトルエンなどの芳香族炭化水素類、ヘキサンなどのような脂肪族炭化水素類、エーテルやテトラヒドロフランのようなエーテル類、アセトンやメチルエチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル類、イソプロピルアルコールのようなアルコール類などを挙げることができる。溶剤を添加することにより、本発明の組成物の粘度を調整することができる。可塑剤としては、例えば、フタル酸ジブチル、d4シリコン等が挙げられる。

【0064】柔軟性および保形性付与剤としては、例えば、ポリビニルブチラール、アクリルポリマー、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、トリアセチルセルロース(TAC)等を使用することができる。離型剤、可塑剤、処理剤、柔軟性および保形性付与剤など過剰に添加すると、硬化物のガラス転移点温度が下がったり、比誘電率が上がる傾向にあるので、これらの添加量は、本発明の一般式(I)で表される化合物を含む組成物100グラムに対して通常0~20グラムの範囲から選ばれる。充填剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム等のフィラー、銅、銀、金等の金属粒子、繊維状物質等が挙げられる。

【0065】本発明の組成物は、一般式(I)の化合物、これと反応し得る官能基を有する化合物、ラジカル重合性化合物、硬化助剤および必要に応じて添加剤を混合することにより得ることができる。本発明の組成物は、適宜な形状に賦形した後、硬化することにより、硬化物を得ることができる。本発明の組成物を硬化させる方法としては、硬化剤を添加して硬化させる方法、加熱により硬化させる方法、光を照射することにより硬化さ

せる方法が挙げられる。硬化剤を添加して硬化させる方法の場合、硬化は、通常50℃以上、200℃以下で行うことができる。

【0066】加熱により硬化させる方法の場合、通常50℃以上、好ましくは100℃以上、通常200℃以下、好ましくは180℃以下の温度に通常0.5~36時間保持される。光を照射することにより硬化させる方法の場合、光の波長としては単一波長である必要はなく、使用する光開始剤の特性に依存し、該光開始剤の分解が効率的に起こる波長を含む活性エネルギー線が選ばれる。具体的には、可視光、紫外線、近赤外線、遠赤外線、電子線等が使用可能であり、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハロゲンランプ等から発せられる紫外線が好ましい。これらの硬化方法は単独で行っても、併用してもよい。併用する場合としては、例えば、光照射を行った後に加熱処理をする方法、硬化剤による硬化と光照射による方法を併用する方法などが挙げられる。

【0067】本発明の組成物を賦形する方法としては、型を用いて成形する方法、基材上に塗布する方法などが挙げられる。型を用いて成形する方法としては、成形型内に本発明の組成物を注入した後、上述の方法により硬化し、脱型することにより、本発明の組成物からなる成形体を得ることができる。型を用いて成形し、かつ、硬化を光硬化により行う場合は、エネルギー線に対して透明な部分を有する成形型に本発明の組成物を注入し、成形型の透明な側からエネルギー線を照射して硬化させ、成型体を得ることができる。型を用いて成形すると、型の表面形状を転写させた成形体を得ることもできる。この際、成型時に液状である本発明の組成物を用いれば、精密成形を行うことができる。このようにして得られた成形体は、屈折率が通常1.5以上、好ましくは1.6以上であり、レンズ、プリズム、導波路、基板などの光学部品として用いることができる。

【0068】また、基材上に塗布する方法としては、基材上に本発明の組成物を塗布した後に、乾燥、および硬化することにより、本発明の組成物が硬化した硬化物からなる層と基材層とを有する積層体を得ることができる。基材上に塗布して成形する方法において、基材としては、ガラス、銅箔などの無機材料でも、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、ポリカーボネートシート、TACフィルムなどの有機材料でもよい。本発明の組成物は、基材上に通常1μm~2mmの厚さとなるように塗布される。本発明の組成物は、基材へ塗布された後、通常、組成物中の溶剤を揮発させるために、通風乾燥、加熱乾燥等が行われ、その後、上述の方法により硬化される。この方法により基材上に本発明の組成物が硬化した層を有する積層体が得られる。

【0069】また、基材上に本発明の組成物を塗布した後に、部分的に活性エネルギー線を照射することによって、本発明の組成物からなる層の任意の部分を位置選択

的に硬化させることができる。硬化させる位置を選ぶ方法としては、硬化させたくない部分にのみ活性エネルギー線が届かないようにマスクをかける方法、レーザーのようにエネルギー密度が高く幅の狭い活性エネルギー線を硬化させたい部分にのみ照射する方法などが挙げられる。活性エネルギー線が照射されず未硬化の部分は、溶剤によって、除去することができるので、フォトレジストとして使用することも可能である。溶剤としては、未硬化の組成物層を構成する成分が溶けるような種類であれば特に制限はない。具体的にはトルエンなどの芳香族炭化水素類、ヘキサンなどのような脂肪族炭化水素類、エーテルやテトラヒドロフランのようなエーテル類、アセトンやメチルエチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル類、イソプロピルアルコールのようなアルコール類などを挙げるができる。

【0070】本発明の組成物の用途としては、反射防止や保護を目的としたコーティング剤、接着剤、封止材料、あるいは、部品、シート、積層板、複合材等の成形体の原料などが挙げられる。また、本発明の組成物が硬化することにより得られる硬化物の用途としては、レンズ、プリズム、導波路、基板などの光学部品、積層材、複合材、電子部品の材料としての使用が例示される。特に、得られた硬化物の透明性、高屈折性などの特性を生かし、レンズ、導波路などの光学部品、およびそれらの接着剤、封止剤などに用いることもできる。また、活性エネルギー線を照射した部分を選択的に硬化させ、未硬化の部分を溶剤で除去する方法を用いて、フォトレジスト等の用途も挙げられる。

*
プロトンNMRのケミカルシフト (ppm) : 2.7-3.0 (オキシラン環のメチレン水素)

【0075】実施例2

攪拌機を取り付けた300ml四つ口フラスコに、実施例1で得られた4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのエポキシ化合物15g、メチルエチルケトン165gを入れ、加熱還流し溶解させた。そこへ、チオ尿素（和光純薬工業製）7.57g、メタノール66gを加え、5.5時間還流した。その後、反応溶液に蒸留水を加え有機相を分取した。有機相を蒸留水で三回洗浄した後、溶媒を減圧留去※

プロトンNMRのケミカルシフト (ppm) : 2.2-2.7 (チイラン環のメチレン水素)

【0077】実施例3

攪拌子を入れたナスフラスコ内に4,4'-ビス(2-ヒドロキシエチルチオ)ジフェニルスルホン（和光純薬工業

*【0071】

【発明の効果】本発明の化合物を含む組成物からなる硬化体は、レンズ、プリズム、導波路、基板などの光学部品、積層材、複合材、電子部品の材料として好適に用いることができる。

【0072】

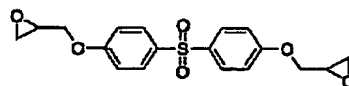
【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例1

10 攪拌機を取り付けた四つ口フラスコに、4,4'-ジフェニルジヒドロキシスルホン（和光純薬工業製）80gを入れ、ここに、エピクロロヒドリン（東京化成工業製）415g、イソプロピルアルコール（和光純薬工業製）162gを加え、40℃に加熱し、溶解させた。ここに、20%水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウム（和光純薬工業製）28g、蒸留水115g）を滴下し、65℃に加熱しながら、90分間攪拌した。得られた反応溶液に蒸留水を加え、有機相を分取した。有機相を蒸留水で二回洗浄した後、メタノール700gを加え一時間攪拌し、白色粉末78gを得た。得られた白色粉末の構造は次の通りであった。

【0073】

【化15】



【0074】

3.2-3.4 (オキシラン環のメチン水素)

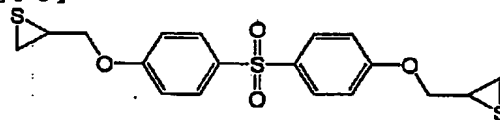
3.8-4.4 (-CH₂CH(O)CH₂)

6.9-7.9 (芳香環の水素)

※し白色固体13.1gを得た。得られた白色粉末の構造は次の通りであった。

【0076】

【化16】



3.2-3.3 (チイラン環のメチン水素)

3.9-4.3 (-CH₂CH(S)CH₂)

6.9-8.0 (芳香環の水素)

製) 50gを入れ、ここに、これにエピクロロヒドリン（東京化成工業製）250g、ジメチルスルホキシド（和光純薬工業製）250gを加え、室温で溶解させた。

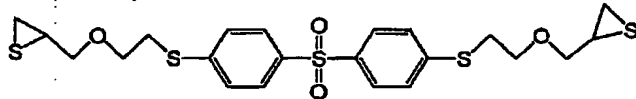
氷浴下で、40%水酸化カリウム水溶液（水酸化カリウム（和光純薬工業製）53.5 g、蒸留水36 g）を滴下し、徐々に室温に戻しながら60分攪拌した。得られた反応溶液に蒸留水とトルエンを加え、有機相を分取した。有機相を温水（60℃）で三回洗浄した後、溶媒とエピクロロヒドリンを減圧留去し、淡黄色粘ちょう液体67 gを得た。*

プロトンNMRのケミカルシフト (ppm) : 2.5-2.8 (オキシラン環のメチレン水素)

)

【0079】実施例4

攪拌機を取り付けた300ml四つ口フラスコに、実施例3で得られた4,4'-ビス(2-ヒドロキシエチルチオ)ジフェニルスルホンのエポキシ化合物67g、トルエン100 gを入れ溶解させた。そこへ、チオ尿素（和光純薬工業製）24.6 gとメタノール100mlを加え、5時間環流し *



プロトンNMRのケミカルシフト (ppm) : 2.1-2.6 (チイラン環のメチレン水素)

素)

【0081】実施例5

実施例4で得られた化合物20 gとアデカオプトマーSP-170（旭電化工業製、光酸発生剤）0.4 gを混合し、2 mm厚スペーサーを備えたガラス板の間に注型し、20 mW/cm²の高圧水銀灯で両面から計25 J/cm²のUV光（紫外線）を照射した。型をはずさずに、50℃、80℃、100℃で一時間ずつ加熱した後、型をはずして硬化物を得た。得られた硬化物の屈折率は1.67、TG/DTAによる熱分解開始温度は、265.5℃（N₂中）であった。

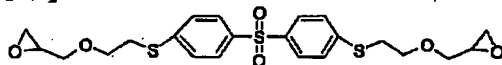
【0082】実施例6

実施例4で得られた化合物20 gとアデカオプトマーSP-150（旭電化工業製、光酸発生剤）0.8 gを混合し、1mm厚スペーサーを備えたガラス板の間に注型し、20 mW/cm²の高圧水銀灯で25 J/cm²のUV光を照射した。型をはずさずに、80℃、140℃で一時間ずつ加熱した後、型をはずして硬化物を得た。得られた硬化物の屈折率はいずれ

*得られた粘ちょう液体の構造は次の通りであった。

【0078】

【化1-7】



3.0-3.2 (オキシラン環のメチン水素

(-SCH₂CH₂O-)

3.3-3.4 (-CH₂CH(O)CH₂)

3.6-3.9 (-CH₂CH(O)CH₂)

(-SCH₂CH₂O-)

7.2-7.8 (芳香環の水素)

※た。得られた反応溶液に蒸留水を加え有機相を分取した。有機相を蒸留水で五回洗浄後、溶媒を減圧留去し淡黄色粘ちょう液体62.5 gを得た。得られた粘ちょう液体の構造は次の通りであった。

【0080】

【化18】

2.9-3.1 (チイラン環のメチン水素)

3.1-3.3 (-CH₂CH(S)CH₂)

(-SCH₂CH₂O-)

3.5-3.8 (グリシジル基のメチレン水

(-SCH₂CH₂O)

7.3-7.9 (芳香環の水素)

も1.66であった。

【0083】実施例7

実施例6において、アデカオプトマーSP-150（旭電化工業製、光酸発生剤）0.8 gを、アデカオプトマーSP-170（旭電化工業製、光酸発生剤）0.8 gに変えた他は実施例6と同様に行った。得られた硬化物の屈折率は1.66であった。

【0084】実施例8

実施例6において、アデカオプトマーSP-150（旭電化工業製、光酸発生剤）0.8 gを、N-(2-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾール（光塩基発生剤）0.2 gに変えた他は、実施例6と同様に行った。なお、光塩基発生剤であるN-(2-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾールは、Polymer Journal, Vol.26, No.7, p. 864-867 (1994)に記載の方法に従って製造した。得られた硬化物の屈折率は1.67であった。

(15)

特開2003-176332

27

28

【0085】実施例9

実施例6において、アデカオプトマーSP-150（旭電化工業製、光酸発生剤）0.8 gを、N-（4-クロロ-2-ニトロベンジルオキシカルボニル）イミダゾール（光塩基発生剤）0.2 gに変えた他は、実施例6と同様に行った。 *

* なお、光塩基発生剤であるN-（4-クロロ-2-ニトロベンジルオキシカルボニル）イミダゾールは、Polymer Journal, Vol. 29, No. 5, pp. 450-456 (1997)に記載の方法に従って製造した。得られた硬化物の屈折率は1.67であった。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターム（参考）

G 0 2 B 1/04

G 0 2 B 1/04

(72)発明者 三木 康彰

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱化学株式会社内

F ターム（参考） 4J030 BA05 BA09 BA41 BA42 BA43

BA48 BA49 BB03 BB07 BC36

BD01 BD22 BG02 BG03 BG25

4J036 AB18 AD21 CA28 CA30 CC01

CD10 DC04 DC05 DC16 DC26

DC40 DD07 EA01 EA02 EA03

EA04 FA10 FA12 GA01 GA02

GA03 JA06 JA07 JA08 JA15

4J040 DB031 DB032 DD051 DD052

DE021 DE022 DE041 DE042

DF041 DF042 DF051 DF052

DJ011 DJ012 ECO01 ECO02

EC261 EC262 EE021 EE022

EJ011 EJ012 EJ021 EJ022

EJ031 EJ032 GA05 GA07

GA08 GA14 GA15 GA24 KA13

KA16 LA10 NA17